

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 6 月 16 日 (16.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/054910 A1

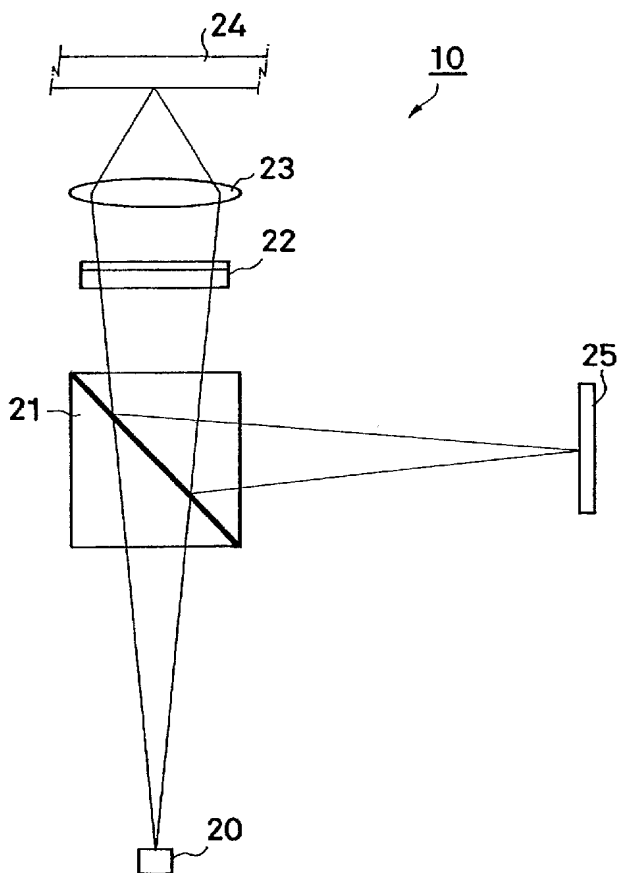
- (51) 国際特許分類: G02B 5/30,  
C08F 8/04, C08J 5/18 // (C08L 45/00)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015463
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 3 日 (03.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J S R  
株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410  
東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 関口 正之

- (SEKIGUCHI, Masayuki) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都  
中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内 Tokyo  
(JP). 廣野 達也 (HIRONO, Tatsuya) [JP/JP]; 〒104-8410  
東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社  
内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 白井 重隆 (SHIRAI, Shigetaka); 〒105-0001 東  
京都港区虎ノ門1丁目8番5号 平吉ビル3階 Tokyo  
(JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: WAVE PLATE FOR LASER OPTICAL SYSTEM

(54) 発明の名称: レーザー光学系用波長板



(57) Abstract: A wave plate for laser optical systems using a film containing a draw-oriented cyclic olefin resin, wherein the value of formula (a):  $\text{Re}(\lambda)/\lambda$  where  $\lambda$  is the wavelength (nm) of a laser beam and  $\text{Re}(\lambda)$  is the retardation value (nm) of the laser beam having passed through the wave plate is  $(0.2 \text{ to } 0.3) + X$  (where  $X$  is an integral multiple of 0 or 0.5) to a first laser beam and the value is  $(0.8 \text{ to } 1.2) + Y$  (where  $Y$  is an integer of 0 or more) to a second laser beam having a wavelength different from that of the first laser beam. The wave plate is excellent in initial characteristics, hardly influenced by the use environment and production environment, excellent in long-term reliability, and applicable to optical information recording/reproduction adapted to two laser beam having different wavelengths.

(57) 要約: 延伸配向させた環状オレフィン系樹脂を含むフィルムを使用した波長板であって、波長の異なる2つのレーザー光に対して、式(a):  $\text{Re}(\lambda)/\lambda$  [式(a)中、 $\lambda$ はレーザー光の波長(nm)、 $\text{Re}(\lambda)$ は波長板を透過したレーザー光のレターデーション値(nm)である]の値が、第1のレーザー光については $(0.2 \sim 0.3) + X$ であり、第2のレーザー光については $(0.8 \sim 1.2) + Y$ である(ここで、 $X$ は0または0.5の整数倍の数であり、 $Y$ は0または1以上の整数である)レーザー光学系用波長板。初期特性に優れ、使用環境や製造環境の影響を受けにくく長期信頼性に優れ、波長の異なる2つのレーザー光に対応した光学情報記録・

再生装置用波長板を提供することができる。

WO 2005/054910 A1



SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,  
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特  
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ  
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## レーザー光学系用波長板

## 5 技術分野

本発明は、延伸配向させた環状オレフィン系樹脂を含むフィルムを用いた、波長の異なる2つのレーザー光に対応した光学情報記録・再生装置用波長板に関する。

## 10 背景技術

光ディスク装置は、非接触、単位体積あたりの情報量の多さ、高速アクセス性、低コストなどの理由から近年大きく伸長している光学情報記録・再生装置であり、これらの特徴を生かし、各種の記録媒体が開発されている。例えば、あらかじめ記録された情報を音や画像あるいはコンピュータ用プログラムなどとして再生するコンパクトディスク(CD)、レーザーディスク(LD)、CD-ROM、DVD-ROMなど、レーザーによって情報を1回だけ書き込め、係る情報を再生できるCD-RやDVD-R、情報の記録再生が繰り返しできる光磁気ディスク(MO)やDVD-RAM、DVD-RWなどが開発されている。

このような光学情報記録・再生装置での情報の記録および／または再生を行うための光学系装置としては、レーザー光源から光検出器にいたる光路の途中位置に偏光ビームスプリッター(PBS)および1/4波長板(QWP)(以下「1/4波長板」ともいう)が配置された光ピックアップ装置が知られている。

ここで、 $1/4$ 波長板とは、特定波長の直交する2つの偏光成分の間に $\lambda/4$ の光路差（したがって、 $\pi/2$ の位相差）を与えるものである。上記光ピックアップ装置においては、レーザー光源から直線偏光（S波）が照射され、PBSを通り、 $1/4$ 波長板をすることで直線偏光が円偏光となり、集光レンズにより光学記録媒体に照射される。光学記録媒体から反射された戻り光は、再び同じ経路をたどり、 $1/4$ 波長板をすることで円偏光が90度方位を変換されて直線偏光（P波）となり、PBSを通過し、光検出器に導かれるように構成されている。

10      また、書き換え型光磁気ディスク装置として、レーザー光源からの照射光が、偏光子、PBSを通り光磁気ディスクに照射され、光磁気ディスクで反射された戻り光が、再びPBSを通り、光検出器にいたる光路の途中位置に $1/2\lambda$ 波長板（以下「 $1/2$ 波長板」ともいう）が配置されたものも知られている。

15      ここで、 $1/2$ 波長板とは、特定波長の直交する2つの偏光成分の間に $\lambda/2$ の光路差（したがって、 $\pi$ の位相差）を与えるものである。

このような波長板としては、複屈折性を備える雲母、石英、水晶、方解石、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ などの単結晶から形成される波長板、ガラス基板などの下地基板に対して斜め方向から無機材料を蒸着することにより得られる下地基板の表面に複屈折膜を有する波長板、複屈折性を有するLB（Langmuir-Blodgett）膜を有する波長板など無機系のものが従来使用されている。

25      また、ポリカーボネート（PC）、トリアセチルアセテート（TAC）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルブチラー

ル（PVB）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレン（PP）、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アクリル樹脂などの透明樹脂フィルムを延伸し配向させることにより透過光に位相差を与える機能を付与したフィルム（以下、「位相差フィルム」という。）を、平坦性、定形性維持のためガラス基板に接着したり、2枚のガラス基板で挟持した波長板も使用されている。

しかしながら、上記従来の透明樹脂フィルムを延伸したものを位相差フィルムとして使用した場合、透明性や位相差値の安定性などの光学特性や耐久性に問題が生じることがある。さらに、位相差フィルムとして従来最も一般的に使用されているPC、TAC、PVAあるいはPET系の樹脂フィルムは、ガラス転移温度（Tg）が低く耐熱性が劣るため、再生および／または追記を行うための光学装置を製造する際の工程温度、例えば、ハンダ付けや接着工程での温度に制限が生じたり、連続使用により特性の変化が生じることがあるという問題がある。

また、最近、高密度の情報記録媒体としてDVDが急速に普及しつつあるが、一方、既に市場にはCD、CD-ROM、CD-Rといった再生専用光ディスクが広く普及していることから、光ディスク装置に対して、これら方式の異なる多種の光ディスクに対する記録あるいは再生を兼用できることが強く要求されており、また、応用分野の拡大に伴い小型化、低価格化も求められている。

そして、これらの要求に対応するために、複数の読み書き用のレーザーに対応するための広帯域波長板（位相差板）の使用が提案されている（特開2001-101700号公報、特開

2001-208913号公報)。

しかしながら、複数枚の位相差フィルムを使用して広帯域波  
長板とする場合には、使用環境によっては、長期の連続使用に  
より各々の位相差フィルムの位相差値（レターデーション）が  
5 徐々に変化したり、広帯域にするための微妙な貼り合わせ角度  
が徐々に変化したりして、結果として初期に得られていた良好  
な特性が保持できない場合が生じる問題がある。

本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、初  
期特性に優れ、使用環境や製造環境の影響を受けにくく長期信  
10 頼性に優れ、波長の異なる2つのレーザー光に対応した光学情  
報記録・再生装置用波長板を提供するものである。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記従来技術の課題を解決すべく鋭意検討を  
15 進めた結果、耐熱性に優れ、低吸湿性であり、各種材料との密  
着性が高く、位相差の安定性に優れた環状オレフィン系樹脂を  
含むフィルム（以下、「環状オレフィン系樹脂フィルム」とい  
う。）を延伸配向させた位相差フィルムを用い、波長の異なる2  
つのレーザー光に対して、下記式（a）の値が、第1のレーザ  
20 ー光については $(0.2 \sim 0.3) + X$ であり、第2のレーザ  
ー光については $(0.8 \sim 1.2) + Y$ である（ここで、Xは  
0または0.5の整数倍の数であり、Yは0または1以上の整  
数である）波長板が、初期特性に優れ、使用環境や製造環境の  
影響を受けにくく長期信頼性に優れ、波長の異なる2つのレー  
25 ザー光に対応した光学情報記録・再生装置用波長板として最適  
であることを見出し本発明の完成に至った。

$$R e (\lambda) / \lambda \quad \dots\dots\dots \text{式 (a)}$$

〔式(a)中、 $\lambda$ はレーザー光の波長 (nm)、 $R e (\lambda)$ は波長板を透過したレーザー光のレターデーション値 (nm)である。〕

また、環状オレフィン系樹脂フィルムからなる位相差フィルムを複数枚積層して波長板とする場合には、各々の光軸が平行になるように貼り合わせることににより、使用環境や製造環境の影響を受けにくく長期信頼性に優れた波長板が得られることを見出し本発明の完成に至った。

さらに、環状オレフィン系樹脂フィルムからなる位相差フィルムを透明支持体に接着固定することにより、長期信頼性が特に向上することを見出し本発明の完成に至った。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の波長板を適用できる光ピックアップ装置の一例の概略構成図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の波長板には、環状オレフィン系樹脂フィルムを使用するが、環状オレフィン系樹脂としては、次のような(共)重合体が挙げられる。

①下記一般式(1)で表される特定単量体の開環重合体。

②下記一般式(1)で表される特定単量体と共重合性単量体との開環共重合体。

③上記①または②の開環(共)重合体の水素添加(共)重合体。

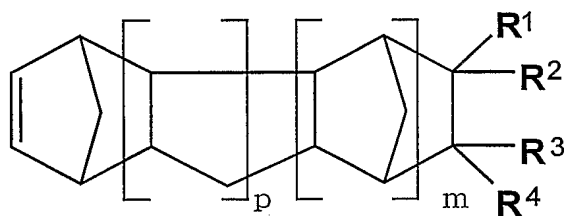
④上記①または②の開環(共)重合体をフリーデルクラフト

反応により環化したのち、水素添加した（共）重合体。

⑤下記一般式（１）で表される特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体。

⑥下記一般式（１）で表される特定単量体、ビニル系環状炭  
5 化水素系単量体およびシクロペンタジエン系単量体から選ばれる１種以上の単量体の付加型（共）重合体およびその水素添加（共）重合体。

一般式（１）



〔式中、 $R^1 \sim R^4$  は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭  
10 素数 1 ～ 30 の炭化水素基、またはその他の 1 価の有機基であり、それぞれ同一または異なってもよい。 $R^1$  と  $R^2$  または  $R^3$  と  $R^4$  は、一体化して 2 価の炭化水素基を形成しても良く、 $R^1$  または  $R^2$  と  $R^3$  または  $R^4$  とは互いに結合して、単環または多環構造を形成してもよい。 $m$  は 0 または正の整数であり、  
15  $p$  は 0 または正の整数である。〕

<特定単量体>

上記特定単量体の具体例としては、次のような化合物が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、

20 トリシクロ〔5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>〕-8-デセン、

トリシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>〕-3-ウンデセン、

テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン、



ペンタシクロ [6. 5. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,13</sup>] - 4 - ペンタ  
デセン、

5 - メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、

5 - エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、

5 5 - メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 -  
エン、

5 - メチル - 5 - メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1]  
ヘプト - 2 - エン、

5 - シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、

10 8 - メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]  
- 3 - ドデセン、

8 - エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]  
- 3 - ドデセン、

8 - n - プロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>.  
15 1<sup>7,10</sup>] - 3 - ドデセン、

8 - イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>.  
1<sup>7,10</sup>] - 3 - ドデセン、

8 - n - ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>.  
1<sup>7,10</sup>] - 3 - ドデセン、

20 8 - メチル - 8 - メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4.  
0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3 - ドデセン、

8 - メチル - 8 - エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4.  
0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3 - ドデセン、

8 - メチル - 8 - n - プロポキシカルボニルテトラシクロ [4.  
25 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3 - ドデセン、

8 - メチル - 8 - イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4.

4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3 - ドデセン、  
8 - メチル - 8 - n - ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.  
4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3 - ドデセン、  
5 - エチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、  
5 8 - エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3  
- ドデセン、  
5 - フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、  
8 - フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3 -  
ドデセン、  
10 5 - フルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、  
5 - フルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、  
5 - トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 -  
エン、  
5 - ペンタフルオロエチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2  
15 - エン、  
5, 5 - ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、  
5, 6 - ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、  
5, 5 - ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1]  
ヘプト - 2 - エン、  
20 5, 6 - ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1]  
ヘプト - 2 - エン、  
5 - メチル - 5 - トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1]  
ヘプト - 2 - エン、  
5, 5, 6 - トリフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2  
25 - エン、  
5, 5, 6 - トリス (フルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1]

- ヘプト-2-エン、  
5, 5, 6, 6-テトラフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
5, 5, 6, 6-テトラキス (トリフルオロメチル) ビシクロ  
5 [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
5, 5-ジフルオロ-6, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
5, 6-ジフルオロ-5, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
10 5, 5, 6-トリフルオロ-5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
5-フルオロ-5-ペンタフルオロエチル-6, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
5, 6-ジフルオロ-5-ヘプタフルオロ-iso-プロピル  
15 -6-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
5-クロロ-5, 6, 6-トリフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
5, 6-ジクロロ-5, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
20 5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
5, 5, 6-トリフルオロ-6-ヘプタフルオロプロポキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
25 8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

- 8-フルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0.  $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ]  
-3-ドデセン、
- 8-ジフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0.  $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ]  
-3-ドデセン、
- 5 8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0.  $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ]  
-3-ドデセン、
- 8-ペンタフルオロエチルテトラシクロ [4. 4. 0.  $1^{2,5}$  .  
 $1^{7,10}$ ] -3-ドデセン、
- 8, 8-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0.  $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ]  
10 -3-ドデセン、
- 8, 9-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0.  $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ]  
-3-ドデセン、
- 8, 8-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4. 4.  
0.  $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ] -3-ドデセン、
- 15 8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4. 4.  
0.  $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ] -3-ドデセン、
- 8-メチル-8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4.  
0.  $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ] -3-ドデセン、
- 8, 8, 9-トリフルオロテトラシクロ [4. 4. 0.  $1^{2,5}$  .  
20  $1^{7,10}$ ] -3-ドデセン、
- 8, 8, 9-トリス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4.  
4. 0.  $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ] -3-ドデセン、
- 8, 8, 9, 9-テトラフルオロテトラシクロ [4. 4. 0.  
 $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ] -3-ドデセン、
- 25 8, 8, 9, 9-テトラキス(トリフルオロメチル)テトラシ  
クロ [4. 4. 0.  $1^{2,5}$  .  $1^{7,10}$ ] -3-ドデセン、

- 8, 8-ジフルオロ-9, 9-ビス(トリフルオロメチル)テ  
トラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、
- 8, 9-ジフルオロ-8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テ  
トラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、
- 5 8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシ  
クロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、
- 8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメトキシテトラ  
シクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、
- 8, 8, 9-トリフルオロ-9-ペンタフルオロプロポキシテ  
10 トラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、
- 8-フルオロ-8-ペンタフルオロエチル-9, 9-ビス(ト  
リフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン、
- 8, 9-ジフルオロ-8-ヘプタフルオロ*i s o*-プロピル-  
15 9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン、
- 8-クロロ-8, 9, 9-トリフルオロテトラシクロ[4. 4.  
0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、
- 8, 9-ジクロロ-8, 9-ビス(トリフルオロメチル)テト  
20 ラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、
- 8-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラ  
シクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、
- 8-メチル-8-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボ  
ニル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセ  
25 ン
- などを挙げることができる。

これらは、1種単独で、または2種以上を併用することができる。

特定単量体のうち好ましいのは、上記一般式(1)中、 $R^1$ および $R^3$ が水素原子または炭素数1~10、さらに好ましくは1~4、特に好ましくは1~2の炭化水素基であり、 $R^2$ および $R^4$ が水素原子または一価の有機基であって、 $R^2$ および $R^4$ の少なくとも一つは水素原子および炭化水素基以外の極性を有する極性基を示し、 $m$ は0~3の整数、 $p$ は0~3の整数であり、より好ましくは $m+p=0\sim4$ 、さらに好ましくは0~2、特に好ましくは $m=1$ 、 $p=0$ であるものである。 $m=1$ 、 $p=0$ である特定単量体は、得られる環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度が高くかつ機械的強度も優れたものとなる点で好ましい。

上記特定単量体の極性基としては、カルボキシル基、水酸基、アルコキシカルボニル基、アリロキシカルボニル基、アミノ基、アミド基、シアノ基などが挙げられ、これら極性基はメチレン基などの連結基を介して結合していてもよい。また、カルボニル基、エーテル基、シリルエーテル基、チオエーテル基、イミノ基など極性を有する2価の有機基が連結基となって結合している炭化水素基なども極性基として挙げられる。これらの中では、カルボキシル基、水酸基、アルコキシカルボニル基またはアリロキシカルボニル基が好ましく、特にアルコキシカルボニル基またはアリロキシカルボニル基が好ましい。

さらに、 $R^2$ および $R^4$ の少なくとも一つが式 $-(CH_2)_nCOOR$ で表される極性基である単量体は、得られる環状オレフィン系樹脂が高いガラス転移温度と低い吸湿性、各種材料と

の優れた密着性を有するものとなる点で好ましい。上記の特定の極性基にかかる式において、Rは炭素原子数1～12、さらに好ましくは1～4、特に好ましくは1～2の炭化水素基、好ましくはアルキル基である。また、nは、通常、0～5であるが、nの値が小さいものほど、得られる環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度が高くなるので好ましく、さらにnが0である特定単量体はその合成が容易である点で好ましい。

また、上記一般式(1)においてR<sup>1</sup>またはR<sup>3</sup>がアルキル基であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基、さらに好ましくは1～2のアルキル基、特にメチル基であることが好ましく、特に、このアルキル基が上記の式—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COORで表される特定の極性基が結合した炭素原子と同一の炭素原子に結合されていることが、得られる環状オレフィン系樹脂の吸湿性を低くできる点で好ましい。

上記特定単量体の具体例の中では、得られる開環重合体の耐熱性の面と、本発明の波長板として使用する時の複数枚貼り合わせる際の貼り合わせ前後における位相差の変化を極力抑えられる点から、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセンが最も好ましい。

#### 20 <共重合性単量体>

共重合性単量体の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、ジシクロペンタジエンなどのシクロオレフィンを挙げることができる。シクロオレフィンの炭素数としては、4～20が好ましく、さらに好ましいのは5～12である。これらは、1種単独で、または2種以上を併用することができる。

特定単量体／共重合性単量体の好ましい使用範囲は、重量比で100／0～50／50であり、さらに好ましくは100／0～60／40である。

#### <開環重合触媒>

- 5 本発明において、①特定単量体の開環重合体、および②特定単量体と共重合性単量体との開環共重合体を得るための開環重合反応は、メタセシス触媒の存在下に行われる。

このメタセシス触媒は、(a) W、MoおよびReの化合物から選ばれた少なくとも1種と、(b) デミングの周期律表I A族  
10 元素（例えばLi、Na、Kなど）、II A族元素（例えば、Mg、Caなど）、II B族元素（例えば、Zn、Cd、Hgなど）、III A族元素（例えば、B、Alなど）、IV A族元素（例えば、Si、Sn、Pbなど）、あるいはIV B族元素（例えば、Ti、Zrなど）の化合物であって、少なくとも1つの該元素  
15 ー炭素結合あるいは該元素ー水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなる触媒である。また、この場合に触媒の活性を高めるために、後述の(c) 添加剤が添加されたものであってもよい。

(a) 成分として適当なW、MoあるいはReの化合物の代表  
20 表例としては、 $WCl_6$ 、 $MoCl_6$ 、 $ReOCl_3$  などの特開平1-132626号公報第8頁左下欄第6行～第8頁右上欄第17行に記載の化合物を挙げることができる。

(b) 成分の具体例としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}$ 、  
25  $(C_2H_5)AlCl_2$ 、メチルアルモキサン、 $LiH$ など特開平1-132626号公報第8頁右上欄第18行～第8頁右下



欄第3行に記載の化合物を挙げることができる。

添加剤である(c)成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができるが、さらに特開平1-132626号公報第8頁右下欄  
5 第16行～第9頁左上欄第17行に示される化合物を使用することができる。

メタセシス触媒の使用量としては、上記(a)成分と特定単量体とのモル比で「(a)成分：特定単量体」が、通常、1：5000～1：50,000となる範囲、好ましくは1：1,000～1：10,000となる範囲とされる。  
10

(a)成分と(b)成分との割合は、金属原子比で(a):(b)が1：1～1：50、好ましくは1：2～1：30の範囲とされる。

(a)成分と(c)成分との割合は、モル比で(c):(a)が0.005：1～15：1、好ましくは0.05：1～7：1の範囲とされる。  
15

#### <重合反应用溶媒>

開環重合反応において用いられる溶媒（分子量調節剤溶液を構成する溶媒、特定単量体および／またはメタセシス触媒の溶媒）としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素、クロロブタン、ブromoヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジ  
25 ブロミド、クロロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエチ

レンなどの、ハロゲン化アルカン、ハロゲン化アリールなどの化合物、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、酢酸 *i*s o-ブチル、プロピオン酸メチル、ジメトキシエタンなどの飽和カルボン酸エステル類、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類などを挙げることができ、これらは単独であるいは混合して用いることができる。これらのうち、芳香族炭化水素が好ましい。

溶媒の使用量としては、「溶媒：特定単量体（重量比）」が、通常、1：1～10：1となる量とされ、好ましくは1：1～5：1となる量とされる。

#### <分子量調節剤>

得られる開環（共）重合体の分子量の調節は、重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても行うことができるが、本発明においては、分子量調節剤を反応系に共存させることにより調節する。

ここに、好適な分子量調節剤としては、例えばエチレン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどの $\alpha$ -オレフィン類およびスチレンを挙げることができ、これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセンが特に好ましい。

これらの分子量調節剤は、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。

分子量調節剤の使用量としては、開環重合反応に供される特定単量体1モルに対して0.005～0.6モル、好ましくは0.02～0.5モルとされる。

②開環共重合体を得るには、開環重合工程において、特定単

量体と共重合性単量体とを開環共重合させてもよいが、さらに、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの共役ジエン化合物、スチレンーブタジエン共重合体、エチレンー非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネンなどの主鎖に炭素ー炭素間二重結合を2  
5 つ以上含む不飽和炭化水素系ポリマーなどの存在下に特定単量体を開環重合させてもよい。

以上のようにして得られる開環（共）重合体は、そのままでも用いられるが、これをさらに水素添加して得られた③水素添加（共）重合体は、耐衝撃性の大きい樹脂の原料として有用で  
10 ある。

#### ＜水素添加触媒＞

水素添加反応は、通常の方法、すなわち開環重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガスを0～200℃、好ましくは20～  
15 180℃で作用させることによって行われる。

水素添加触媒としては、通常のアレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒が挙げられる。

不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を挙げることができる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト／*n*-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフ  
25

イン) ロジウム、ジクロロトリス (トリフェニルホスフィン)  
ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス (トリフェニルホ  
スフィン) ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス (トリフェ  
ニルホスフィン) ルテニウムなどを挙げることができる。触媒  
5 の形態は、粉末でも粒状でもよい。

これらの水素添加触媒は、開環 (共) 重合体 : 水素添加触媒  
(重量比) が、 $1 : 1 \times 10^{-6} \sim 1 : 2$  となる割合で使用され  
る。

このように、水素添加することにより得られる水素添加 (共)  
10 重合体は、優れた熱安定性を有するものとなり、成形加工時や  
製品としての使用時の加熱によっても、その特性が劣化するこ  
とはない。ここに、水素添加率は、通常、50%以上、好まし  
く70%以上、さらに好ましくは90%以上である。

上記のようにして得られた開環 (共) 重合体には、公知の酸  
15 化防止剤、例えば2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノ  
ール、2, 2'-ジオキシ-3, 3'-ジ-tert-ブチル-5,  
5'-ジメチルジフェニルメタン、テトラキス [メチレン-3  
-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロ  
ピオネート] メタン; 紫外線吸収剤、例えば2, 4-ジヒドロ  
20 キシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフ  
ェノンなどを添加することによって安定化することができる。  
また、加工性を向上させる目的で、滑剤などの添加剤を添加す  
ることもできる。

また、水素添加 (共) 重合体の水素添加率は、500 MHz、  
25  $^1\text{H-NMR}$  で測定した値が50%以上、好ましくは90%以  
上、さらに好ましくは98%以上、最も好ましくは99%以上

である。水素添加率が高いほど、熱や光に対する安定性が優れたものとなり、本発明の波長板として使用した場合に長期にわたって安定した特性を得ることができる。

5    なお、本発明の環状オレフィン系樹脂として使用される水素添加（共）重合体は、該水素添加（共）重合体中に含まれるゲル含有量が5重量%以下であることが好ましく、さらに1重量%以下であることが特に好ましい。

10    また、本発明の環状オレフィン系樹脂として、④上記①または②の開環（共）重合体をフリーデルクラフト反応により環化したのち、水素添加した（共）重合体も使用できる。

#### <フリーデルクラフト反応による環化>

15    ①または②の開環（共）重合体をフリーデルクラフト反応により環化する方法は特に限定されるものではないが、特開昭50-154399号公報に記載の酸性化合物を用いた公知の方法が採用できる。酸性化合物としては、具体的には、 $AlCl_3$ 、 $BF_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $HCl$ 、 $CH_3COOH$ 、ゼオライト、活性白土、などのルイス酸、ブレンステッド酸が用いられる。

20    環化された開環（共）重合体は、①または②の開環（共）重合体と同様に水素添加できる。

さらに、本発明の環状オレフィン系樹脂として、⑤上記特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体も使用できる。

#### <不飽和二重結合含有化合物>

25    不飽和二重結合含有化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、ブテンなど、好ましくは炭素数2～12、さらに好ま

しくは炭素数 2 ～ 8 のオレフィン系化合物を挙げることができる。

特定単量体／不飽和二重結合含有化合物の好ましい使用範囲は、重量比で 90／10 ～ 40／60 であり、さらに好ましくは 85／15 ～ 50／50 である。

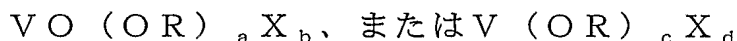
本発明において、⑤特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体を得るには、通常の付加重合法を使用できる。

#### <付加重合触媒>

上記⑤飽和共重合体を合成するための触媒としては、チタン化合物、ジルコニウム化合物およびバナジウム化合物から選ばれた少なくとも一種と、助触媒としての有機アルミニウム化合物とが用いられる。

ここで、チタン化合物としては、四塩化チタン、三塩化チタンなどを、またジルコニウム化合物としてはビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなどを挙げることができる。

さらに、バナジウム化合物としては、一般式



〔ただし、R は炭化水素基、X はハロゲン原子であって、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq (a + b) \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq (c + d) \leq 4$  である。〕

で表されるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与付加物が用いられる。

上記電子供与体としては、アルコール、フェノール類、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、有機酸または無機酸のエステル、エーテル、酸アミド、酸無水物、アルコキシシランなどの含酸

素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアナートなどの含窒素電子供与体などが挙げられる。

さらに、助触媒としての有機アルミニウム化合物としては、  
少なくとも1つのアルミニウム-炭素結合あるいはアルミニウム  
5 ム-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも一種が用いられる。

上記において、例えばバナジウム化合物を用いる場合におけるバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物の比率は、バナジウム原子に対するアルミニウム原子の比（A 1 / V）が2以上であり、好ましくは2～50、特に好ましくは3～20の範囲である。

付加重合に使用される重合反応用溶媒は、開環重合反応に用いられる溶媒と同じものを使用することができる。また、得られる⑤飽和共重合体の分子量の調節は、通常、水素を用いて行  
15 われる。

さらに、本発明の環状オレフィン系樹脂として、⑥上記特定単量体、およびビニル系環状炭化水素系単量体またはシクロペンタジエン系単量体から選ばれる1種以上の単量体の付加型共重合体およびその水素添加共重合体も使用できる。

20 <ビニル系環状炭化水素系単量体>

ビニル系環状炭化水素系単量体としては、例えば、4-ビニルシクロペンテン、2-メチル-4-イソプロペニルシクロペンテンなどのビニルシクロペンテン系単量体、4-ビニルシクロペンタン、4-イソプロペニルシクロペンタンなどのビニル  
25 シクロペンタン系単量体などのビニル化5員環炭化水素系単量体、4-ビニルシクロヘキセン、4-イソプロペニルシクロヘ

キセン、1-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキセン、2-メチル-4-ビニルシクロヘキセン、2-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキセンなどのビニルシクロヘキセン系単量体、4-ビニルシクロヘキサン、2-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキサンなどのビニルシクロヘキサン系単量体、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、4-フェニルスチレン、p-メトキシスチレンなどのスチレン系単量体、d-テルペン、1-テルペン、ジテルペン、d-リモネン、1-リモネン、ジペンテンなどのテルペン系単量体、4-ビニルシクロヘプテン、4-イソプロペニルシクロヘプテンなどのビニルシクロヘプテン系単量体、4-ビニルシクロヘプタン、4-イソプロペニルシクロヘプタンなどのビニルシクロヘプタン系単量体などが挙げられる。好ましくは、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンである。これらは、1種単独で、または2種以上を併用することができる。

#### <シクロペンタジエン系単量体>

本発明の⑥付加型共重合体の単量体に使用されるシクロペンタジエン系単量体としては、例えばシクロペンタジエン、1-メチルシクロペンタジエン、2-メチルシクロペンタジエン、2-エチルシクロペンタジエン、5-メチルシクロペンタジエン、5, 5-メチルシクロペンタジエンなどが挙げられる。好ましくはシクロペンタジエンである。これらは、1種単独で、または2種以上を併用することができる。

上記特定単量体、ビニル系環状炭化水素系単量体およびシクロペンタジエン系単量体から選ばれる1種以上の単量体の付加



型（共）重合体は、上記⑤特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体と同様の付加重合法で得ることができる。

また、上記付加型（共）重合体の水素添加（共）重合体は、  
上記③開環（共）重合体の水素添加（共）重合体と同様の水添  
5 法で得ることができる。

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂の好ましい分子量は、固有粘度 $[\eta]_{inh}$ で0.2～5 dl/g、さらに好ましくは0.3～3 dl/g、特に好ましくは0.4～1.5 dl/gであり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算の数平均分子量（ $M_n$ ）は  
10 8,000～100,000、さらに好ましくは10,000～80,000、特に好ましくは12,000～50,000であり、重量平均分子量（ $M_w$ ）は20,000～300,000、さらに好ましくは30,000～250,000、特に  
15 好ましくは40,000～200,000の範囲のものが好適である。

固有粘度 $[\eta]_{inh}$ 、数平均分子量および重量平均分子量が上記範囲にあることによって、環状オレフィン系樹脂の成形加工性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、機械的特性と、本発明の波  
20 長板として使用したときの位相差の安定性とのバランスが良好となる。

本発明に用いられる環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）としては、好ましくは110～350℃、さらに好ましくは115～250℃、特に好ましくは120～200℃  
25 である。 $T_g$ が110℃未満の場合は、レーザー光源やその隣接部品からの熱により、得られる環状ポリオレフィン系樹脂フ

イルムの光学特性変化が大きくなり好ましくない。一方、 $T_g$ が $350^{\circ}\text{C}$ を超えると、延伸加工など、 $T_g$ 近辺まで加熱して加工する場合に樹脂が熱劣化する可能性が高くなる。

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂の $23^{\circ}\text{C}$ における  
5 飽和吸水率は、好ましくは $0.05 \sim 2$ 重量%、さらに好ましくは $0.1 \sim 1$ 重量%の範囲にある。飽和吸水率がこの範囲内であると、位相差が均一であり、得られる環状オレフィン系樹脂フィルムとガラス基板などとの密着性が優れ、使用途中で剥離などが発生せず、また、酸化防止剤などとの相溶性にも優れ、  
10 多量に添加することも可能となる。飽和吸水率が $0.05$ 重量%未満であると、ガラス基板や透明支持体との密着性が乏しくなり、剥離を生じやすくなり、一方、 $2$ 重量%を超えると、環状オレフィン系樹脂フィルムが吸水により寸法変化を起こしやすくなる。

15 なお、上記の飽和吸水率はASTM D 570に従い、 $23^{\circ}\text{C}$ 水中で1週間浸漬して増加重量を測定することにより得られる値である。

本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂としては、その光弾性係数( $C_p$ )が $0 \sim 100$  ( $\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ )であり、  
20 かつ応力光学係数( $C_R$ )が $1500 \sim 4,000$  ( $\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ )を満たすようなものが好適に使用される。

ここで、光弾性係数( $C_p$ )および応力光学係数( $C_R$ )については、種々の文献(Polymer Journal, Vol.27, No.9 pp 943-950(1995), 日本レオロジー学会誌, Vol.19, No.2, pp93-97(1991),  
25 光弾性実験法, 日刊工業新聞社, 昭和50年第7版)に記載されており公知の事実であり、前者がポリマーのガラス状態での

応力による位相差の発生程度を表すのに対し、後者は流動状態での応力による位相差の発生程度を表す。

光弾性係数 ( $C_p$ ) が大きいことは、ポリマーをガラス状態で使用した場合に外的因子または自らの凍結した歪みから発生した歪みから発生する応力などにおいて敏感に位相差を発生しやすくなってしまうことを表し、例えば本発明のように、積層した際の貼り合わせ時の残留歪みや、温度変化や湿度変化などにもなう材料の収縮により発生する微小な応力によって不必要な位相差を発生しやすいことを意味する。このことからできるだけ光弾性係数 ( $C_p$ ) は小さい程よい。

一方、応力光学係数 ( $C_R$ ) が大きいことは、環状オレフィン系樹脂フィルムに位相差の発現性を付与する際に少ない延伸倍率で所望の位相差を得られるようになったり、大きな位相差を付与しうるフィルムを得やすくなったり、同じ位相差を所望の場合には応力光学係数 ( $C_R$ ) が小さいものと比べてフィルムを薄肉化できるという大きなメリットがある。

以上のような見地から、光弾性係数 ( $C_p$ ) が好ましくは  $0 \sim 100$  ( $\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ )、さらに好ましくは  $0 \sim 80$  ( $\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ )、特に好ましくは  $0 \sim 50$  ( $\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ )、より好ましくは  $0 \sim 30$  ( $\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ )、最も好ましくは  $0 \sim 20$  ( $\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ ) である。光弾性係数 ( $C_p$ ) が  $100$  ( $\times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ ) を超えた場合には、本発明で用いられる積層位波長板においては、貼り合わせ時に発生する応力、使用する際の環境変化などによって発生する位相差変化によって最適貼り合わせ光軸角度の許容誤差範囲からのずれが発生してしまい波長板として使用した時に透過光量が低下し

てしまう場合があり好ましくない。

また、本発明に使用される環状オレフィン系樹脂の水蒸気透過度は、40℃、90%RHの条件下で25μm厚のフィルムとしたときに、通常、1～400g/m<sup>2</sup>・24hrであり、好ましくは5～350g/m<sup>2</sup>・24hrであり、さらに好ましくは10～300g/m<sup>2</sup>・24hrである。水蒸気透過度を本範囲とすることで、透明支持体と位相差フィルムとの貼り合わせに使用した粘着剤や接着剤の含有水分や波長板が使用される環境の湿度による特性変化を低減・回避することができることから好ましい。

本発明に使用される環状オレフィン系樹脂は、上記のような①、②開環（共）重合体、③、④水素添加（共）重合体、⑤飽和共重合体、または⑥付加型（共）重合体およびその水素添加（共）重合体より構成されるが、これに公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加してさらに安定化することができる。また、加工性を向上させるために、滑剤などの従来の樹脂加工において用いられる添加剤を添加することもできる。

本発明の波長板に用いられる環状オレフィン系樹脂フィルムは、上記の環状オレフィン系樹脂を熔融成形法あるいは溶液流延法（溶剤キャスト法）などによりフィルムもしくはシートとすることで得ることができる。このうち、膜厚の均一性および表面平滑性が良好になる点から溶剤キャスト法が好ましい。

溶剤キャスト法により環状オレフィン系樹脂フィルムを得る方法としては特に限定されるものではなく、公知の方法を適用すればよいが、例えば、本発明の環状オレフィン系樹脂を溶媒に溶解または分散させて適度の濃度の液にし、適当なキャリヤ

一上に注ぐかまたは塗布し、これを乾燥した後、キャリアーから剥離させる方法が挙げられる。

以下に、溶剤キャスト法により環状オレフィン系樹脂フィルムを得る方法の諸条件を示すが、本発明は係る諸条件に限定されるものではない。

環状オレフィン系樹脂を溶媒に溶解または分散させる際には、該樹脂の濃度を、通常は 0.1 ~ 90 重量%、好ましくは 1 ~ 50 重量%、さらに好ましくは 10 ~ 35 重量%にする。該樹脂の濃度を上記未満にすると、フィルムの厚みを確保することが困難になる、また、溶媒蒸発にともなう発泡などによりフィルムの表面平滑性が得にくくなるなどの問題が生じる。一方、上記を超えた濃度にするると溶液粘度が高くなりすぎて得られる環状オレフィン系樹脂フィルムの厚みや表面が均一になりにくくなるために好ましくない。

また、室温での上記溶液の粘度は、通常は 1 ~ 1,000,000 mPa・s、好ましくは 10 ~ 100,000 mPa・s、さらに好ましくは 100 ~ 50,000 mPa・s、特に好ましくは 1,000 ~ 40,000 mPa・s である。

使用する溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノールなどのセロソルブ系溶媒、ジアセトンアルコール、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン系溶媒、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル系溶媒、シクロヘキサノン、エチルシクロヘキサノン、1,2-ジメチルシクロヘキサノンなどのシクロオレフィン系溶媒、2,2,3,3-テトラフ

ルオロー 1 - プロパノール、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン含有溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、1 - ペンタノール、1 - ブタノールなどのアルコール系溶媒を挙げることができる。

- 5      また、上記以外でも、S P 値（溶解度パラメーター）が、通常は 1 0 ～ 3 0 （M P a<sup>1/2</sup>）、好ましくは 1 0 ～ 2 5 （M P a<sup>1/2</sup>）、さらに好ましくは 1 5 ～ 2 5 （M P a<sup>1/2</sup>）、特に好ましくは 1 5 ～ 2 0 （M P a<sup>1/2</sup>）の範囲の溶媒を使用すれば、表面均一性と光学特性の良好な環状オレフィン系樹脂フィルムを得ることが  
10      できる。

上記溶媒は単独でもしくは複数を混合して使用することができる。その場合には、混合系としたときの S P 値の範囲を上記範囲内とすることが好ましい。このとき、混合系での S P 値の値は、重量比で予測することができ、例えば二種の混合ではそ  
15      れぞれの重量分率を W 1 , W 2 , S P 値を S P 1 , S P 2 とすると混合系の S P 値は下記式：

$$S P \text{ 値} = W 1 \cdot S P 1 + W 2 \cdot S P 2$$

により計算した値として求めることができる。

- 環状オレフィン系樹脂フィルムを溶剤キャスト法により製造  
20      する方法としては、上記溶液をダイスやコーターを使用して金属ドラム、スチールベルト、ポリエチレンテレフタレート（P E T）やポリエチレンナフタレート（P E N）などのポリエステルフィルム、テフロンベルトなどの基材の上に塗布し、その後溶剤を乾燥して基材よりフィルムを剥離する方法が一般に挙  
25      げられる。また、スプレー、ハケ、ロールスピンコート、デッピングなどで溶液を基材に塗布し、その後溶剤を乾燥して基材

よりフィルムを剥離することにより製造することもできる。なお、繰り返し塗布することで厚みや表面平滑性などを制御してもよい。

上記溶剤キャスト法の乾燥工程については、特に制限はなく一般的に用いられる方法、例えば多数のローラーを介して乾燥炉中を通過させる方法などで実施できるが、乾燥工程において溶媒の蒸発に伴い気泡が発生すると、フィルムの特性を著しく低下させるので、これを避けるために、乾燥工程を2段以上の複数工程とし、各工程での温度あるいは風量を制御することが好ましい。

また、環状オレフィン系樹脂フィルム中の残留溶媒量は、通常は10重量%以下、好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下である。ここで、残留溶媒量が10重量%を超えると、実際に使用したときに経時による寸法変化が大きくなり好ましくない。また、残留溶媒によりT<sub>g</sub>が低くなり、耐熱性も低下することから好ましくない。

なお、後述する延伸工程を好適に行うためには、上記残留溶媒量を上記範囲内で適宜調節する必要がある場合がある。具体的には、延伸配向時の位相差を安定して均一に発現させるために、残留溶媒量を通常は10～0.1重量%、好ましくは5～0.1重量%、さらに好ましくは1～0.1重量%にすることがある。

溶媒を微量残留させることで、延伸加工が容易になる、あるいは位相差の制御が容易になる場合がある。

本発明の環状オレフィン系樹脂フィルムの厚さは、通常は0.

1 ~ 500  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1 ~ 300  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは1 ~ 250  $\mu\text{m}$ である。0.1  $\mu\text{m}$ 未満の厚みの場合実質的にハンドリングが困難となる。一方、500  $\mu\text{m}$ を超える場合、ロール状に巻き取ることが困難になるとともに、レーザー光の高透過度を目的とする本発明の波長板としては、透過率が低下するので好ましくない。

本発明の環状オレフィン系樹脂フィルムの厚み分布は、通常は平均値に対して $\pm 20\%$ 以内、好ましくは $\pm 10\%$ 以内、さらに好ましくは $\pm 5\%$ 以内、特に好ましくは $\pm 3\%$ 以内である。

10 また、1 cmあたりの厚みの変動は、通常は $10\%$ 以下、好ましくは $5\%$ 以下、さらに好ましくは $1\%$ 以下、特に好ましくは $0.5\%$ 以下であることが望ましい。かかる厚み制御を実施することにより、延伸配向した際の位相差ムラを防ぐことができる。

15 本発明の波長板に使用される環状オレフィン系樹脂フィルムからなる位相差フィルムは、上記方法によって得た環状オレフィン系樹脂フィルムを延伸加工したものが好適に使用される。具体的には、公知の一軸延伸法あるいは二軸延伸法により製造することができる。すなわち、テンター法による横一軸延伸法、

20 ロール間圧縮延伸法、周縁の異なるロールを利用する縦一軸延伸法などあるいは横一軸と縦一軸を組合わせた二軸延伸法、インフレーション法による延伸法などを用いることができる。

一軸延伸法の場合、延伸速度は通常は1 ~ 5,000 %/分であり、好ましくは50 ~ 1,000 %/分であり、さらに好ましくは100 ~ 1,000 %/分であり、特に好ましくは100 ~ 500 %/分である。

25



二軸延伸法の場合、同時2方向に延伸を行う場合や一軸延伸後に最初の延伸方向と異なる方向に延伸処理する場合がある。これらの場合、2つの延伸軸の交わり角度は、通常は120～60度の範囲である。また、延伸速度は各延伸方向で同じであってもよく、異なってもよく、通常は1～5, 000%/分であり、好ましくは50～1, 000%/分であり、さらに好ましくは100～1, 000%/分であり、特に好ましくは100～500%/分である。

延伸加工温度は、特に限定されるものではないが、本発明の環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度( $T_g$ )を基準として、通常は $T_g \pm 30^\circ\text{C}$ 、好ましくは $T_g \pm 10^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $T_g - 5 \sim T_g + 10^\circ\text{C}$ の範囲である。上記範囲内とすることで、位相差ムラの発生を抑えることが可能となり、また、屈折率楕円体の制御が容易になることから好ましい。

延伸倍率は、所望する特性により決定されるため特に限定はされないが、通常は1.01～10倍、好ましくは1.1～5倍、さらに好ましくは1.1～3倍である。延伸倍率が10倍を超える場合、位相差の制御が困難になる場合がある。

延伸したフィルムは、そのまま冷却してもよいが、 $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g$ の温度雰囲気下に少なくとも10秒以上、好ましくは30秒～60分、さらに好ましくは1分～60分静置されることが好ましい。これにより、位相差特性の経時変化が少なく安定した環状オレフィン系樹脂フィルムからなる位相差フィルムが得られる。

また、本発明の環状オレフィン系樹脂フィルムの線膨張係数は、温度20℃から100℃の範囲において好ましくは $1 \times 1$

0<sup>-4</sup> (1/°C) 以下であり、さらに好ましくは  $9 \times 10^{-5}$  (1/°C) 以下であり、特に好ましくは  $8 \times 10^{-5}$  (1/°C) 以下であり、最も好ましくは  $7 \times 10^{-5}$  (1/°C) 以下である。また、位相差フィルムの場合には、延伸方向とそれに垂直方向の線膨張係数差が好ましくは  $5 \times 10^{-5}$  (1/°C) 以下であり、さらに好ましくは  $3 \times 10^{-5}$  (1/°C) 以下であり、特に好ましくは  $1 \times 10^{-5}$  (1/°C) 以下である。線膨張係数を上記範囲内とすることで、本発明の環状オレフィン系樹脂フィルムからなる位相差フィルムを本発明の波長板としたときに、使用時の温度および湿度などの影響からなる応力変化が及ぼす位相差の変化が抑えられ、本発明の波長板として使用したときに長期の特性の安定が得ることができる。

上記のようにして延伸したフィルムは、延伸により分子が配向し透過光に位相差を与えるようになるが、この位相差は、延伸前のフィルムの位相差値と延伸倍率、延伸温度、延伸配向後のフィルムの厚さにより制御することができる。ここで、位相差は複屈折光の屈折率差 ( $\Delta n$ ) と厚さ ( $d$ ) の積 ( $\Delta n d$ ) で定義される。

延伸前のフィルムが一定の厚さの場合、延伸倍率が大きいフィルムほど位相差の絶対値が大きくなる傾向があるので、延伸倍率を変更することによって所望の位相差値の位相差フィルムを得ることができる。

本発明に用いられる環状オレフィン系樹脂フィルムからなる位相差フィルムの光線波長 550 nm における位相差値は、好ましくは 10 ~ 3,000 nm、さらに好ましくは 50 ~ 2,000 nm、特に好ましくは 100 ~ 1,500 nm、最も好ましくは 130 ~

1, 000 nmである。

位相差値が上記の範囲から外れた場合には、目的とする、波長の異なる2つのレーザー光に対して特定の位相差を有する波長板を得ることが困難となる場合がある。

- 5      また、本発明に用いられる環状オレフィン系樹脂フィルムからなる位相差フィルムの位相差の下記式(b)で表される波長依存性は、波長400～800 nmの範囲において、可能な限り小さい方が好ましく、下記式(b)の値は通常は0.8～1.2、好ましくは0.9～1.1、さらに好ましくは0.95～1.05の範囲である。

- 10    位相差の波長依存性を係る範囲とすることで、波長の異なる2つのレーザー光に対して特定の位相差を有する波長板を得やすくなる。

$$\text{Re}(\lambda) / \text{Re}(550) \quad \cdots \quad (b)$$

[式(b)中、 $\text{Re}(\lambda)$ は任意波長での位相差値、 $\text{Re}(550)$ は波長550 nmでの位相差値である。]

- 15    本発明において、波長の異なる2つのレーザー光とは、例えばCDやCD-R用に使用される785 nmとDVD用の650 nmのレーザー光を意味するものである。また、最近開発された、400 nm前後の青色レーザーと上記2種類の赤色レーザーのいずれかとの組み合わせであってもよい。

- 20    本発明の波長板は、第1のレーザー光に対して、直線偏光と円偏光の相互変換を行ういわゆる「 $1/4\lambda$ 板」としての機能を発現する。係る機能を発現するためには、下記式(a)の値が、通常は $(0.2 \sim 0.3) + X$ 、好ましくは $(0.22 \sim 0.28) + X$ 、さらに好ましくは $(0.24 \sim 0.26) + X$  (ここで、Xは0または0.5の整数倍の数を示す)である  
25    必要がある。

また、第2のレーザー光に対して実質的に偏光状態の変換に寄与しない「λ板」として機能するためには、通常は(0.8 ~ 1.2) + Y、好ましくは(0.9 ~ 1.1) + Y、さらに好ましくは(0.95 ~ 1.05) + Y（ここで、Yは0または1以上の整数を示す）である必要がある。

$$Re(\lambda) / \lambda \dots\dots\dots \text{式(a)}$$

〔式(a)中、λはレーザー光の波長(nm)、Re(λ)は波長板を透過したレーザー光のレターデーション値(nm)である。〕

上記式(a)の値を表す式(0.20 ~ 0.30) + Xの( )内の値は、0.25に近い方が好ましく、0.20よりも低い値、もしくは0.30を超えた値であると、直線偏光と円偏光の相互変換効率が低下し楕円偏光となってしまうため、光学情報記録・再生装置に使用したときの精度が悪くなるために好ましくない。

また、上記式(a)の値を表す式(0.8 ~ 1.2) + Yの( )内の値は、1に近い方が好ましく、0.8よりも低い値、もしくは1.2を超えた値であると、楕円偏光となって透過光の偏光状態を変化させてしまい、光学情報記録・再生装置に使用したときの精度が悪くなるために好ましくない。

本発明の波長板においては、第1のレーザー光の波長が第2のレーザー光の波長よりも短く、X = 1、Y = 0であるものが実用的であり、また、製造しやすいので好ましい。係るレーザー光の組み合わせとしては、例えば、第1のレーザー光の波長が650nmであり第2のレーザー光の波長が785nmの場合が挙げられる。この場合、CDもしくはCD-RとDVDの

2種の光ディスクに対応した光学情報記録・再生装置用波長板として好適に使用できる。

5       なお、本発明の波長板としては、650nmのレーザー光に対して780～845nmの位相差を有し、785nmのレーザー光に対しては628～942nmの位相差を有する必要があるが、上記位相差の波長依存性が特定の範囲にある環状オレフィン系樹脂フィルムからなる位相差フィルムを用いることで、容易に係る要求を達成することができる。

10       本発明においては、所望の位相差を得るために、環状オレフィン系樹脂フィルムからなる位相差フィルムを複数枚積層してもよい。係る積層は、フィルムどうしの積層であってもよく、また、ガラスなどの透明支持体を間に挟んでもよく、さらに、フィルムを接着した透明支持体を複数積層してもよく、積層したフィルムをガラスなどの透明支持体で挟んでもよい。これら  
15       のうち、透明支持体を用いる方法が、得られる波長板の耐久性が向上する点で好ましい。

20       なお、積層にあたっては、天然ゴム系、合成ゴム系、酢酸ビニル／塩化ビニルコポリマー系、シリコン系、ポリビニルエーテル系、アクリル系、変性ポリオレフィン系、エポキシ系あるいはウレタン系などの接着剤、紫外線硬化型接着剤、アクリル系粘着剤などの公知の光学用粘・接着剤を使用することができる。また、積層にあたって、位相差フィルムや透明支持体の表面をコロナ処理、プラズマ処理、カップリング剤処理あるいはアンカーコート処理などの下地処理を施すことがあってもよい。  
25       複数の位相差フィルムを積層する場合には、各位相差フィルムの光軸（進相軸もしくは遅相軸）が平行になるように積層する。光軸

を平行にして積層することにより、波長の異なる 2 つのレーザー光  
に対して、「 $1/4$  入板」または「入板」としての機能を発現するこ  
とができる。このように、位相差フィルムを積層すると、位相差フ  
ィルム一枚に要求される位相差を小さくすることができ、延伸時の  
5 倍率が小さくて済み、結果として波長板として使用した際の位相差  
のバラツキ程度を小さくすることができる。

なお、積層する枚数については特に限定されないが、積層枚  
数が多くなると各位相差フィルムの光軸の角度を調整して積層  
することが難しくなり、また、光線透過率が低下することがあ  
10 るので、通常は 2 ～ 10 枚、好ましくは 2 ～ 5 枚、さらに好ま  
しくは 2 ～ 3 枚である。

積層する際の実質的に許される光軸のずれ幅は、通常は  $\pm 1$   
5 度、好ましくは  $\pm 10$  度、さらに好ましくは  $\pm 5$  度の範囲で  
ある。この範囲で積層することにより、波長の異なる 2 つのレ  
15 ーザー光に対して、「 $1/4$  入板」または「入板」としての機能  
を正確に発現することができる。

本発明においては、環状オレフィン系樹脂からなる位相差フ  
ィルムあるいは透明支持体の片面または両面に、反射防止膜を  
積層することができる。

20 反射防止膜の形成方法としては、例えば、フッ素系共重合体  
を有機溶媒に溶解し、その溶液をバーコーターなどを用いてキ  
ャスト法などにより、上記フィルムやシート材や位相差板など  
の上に塗布し、プレスを用いて加熱し、硬化させる方法が挙げ  
られる。加熱温度としては、通常は  $80 \sim 165^{\circ}\text{C}$ 、好ましく  
25 は  $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$  の温度で、加熱時間としては、通常は 10  
分～3 時間、好ましくは 30 分～2 時間であるとされている。

反射防止膜の厚みは、通常は5～2,000nm、好ましくは10～1,000nm、さらに好ましくは50～200nmとされている。5nm未満であると、反射防止効果が発揮できず、一方、2,000nmを超えると、塗膜の厚みにムラが生じやすくなり、外観などが悪化し好ましくないとされている。

また、蒸着法やスパッタ法を用いて、アルミニウム、マグネシウムあるいはケイ素などの透明無機酸化物の被覆層を設けて反射防止膜を形成することもできる。

係る無機系反射防止膜の場合、透明無機酸化物被覆層の厚みは、特定の光波長の1/4とされている。さらに、係る透明無機酸化物被覆層を多層積層することで、より反射防止性能を向上できるとされている。

本発明においては、位相差フィルムを透明支持体に接着することで、波長板としての耐久安定性を向上させることができる。係る透明支持体としては、実質的に複屈折を持たないものであることが好ましい。透明支持体が複屈折を持つと、波長板としての特性に影響を与えることから好ましくない。また、透明支持体としては、有機材料および/または無機材料からなるものを使用できるが、無機材料からなる場合が好ましく、複屈折が実質的になく透明性に優れているなどの光学特性の面からガラスが特に好ましい。

一方、有機材料を使用する場合には、支持体に成形された状態で連続使用可能温度（1,000時間以上曝されても変形や着色が発生しない温度）が、通常は100℃以上、好ましくは120℃以上、さらに好ましくは150℃以上であり、水蒸気透過度が40℃、90%RHの条件下で、通常は20g/m<sup>2</sup>・2

4 h r 以下、好ましくは  $10 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h r}$  以下、さらに好ましくは  $5 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h r}$  以下のものが使用される。連続使用可能温度や水蒸気透過度が上記範囲外の場合、波長板として長期にわたり使用した時に、着色や変形のために初期特性が変化して問題が生じることがあり好ましくない。また、有機材料を使用する場合には、熱や応力による変形をより防ぐために、支持体の厚みは通常は  $0.5 \sim 5 \text{ mm}$ 、好ましくは  $0.5 \sim 1 \text{ mm}$  である。厚みをこれよりも薄くすると、熱や応力により変形したり、あるいは水蒸気透過度が上記範囲を外れることがあり、一方、厚くしすぎると加工しにくくなるとともに光線透過率が低下することがあり好ましくない。

透明支持体として使用できる有機材料としては、例えば、熱硬化型エポキシ樹脂、ポリアリレート、耐熱アクリル樹脂、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、環状オレフィン系樹脂などが挙げられる。

また、透明支持体の屈折率と接着層との屈折率差は、好ましくは  $0.20$  以内、さらに好ましくは  $0.15$  以内、特に好ましくは  $0.10$  以内、最も好ましくは  $0.05$  以内であり、また、透明支持体と本発明の樹脂フィルムとの屈折率差は、好ましくは  $0.20$  以内、さらに好ましくは  $0.15$  以内、特に好ましくは  $0.10$  以内、最も好ましくは  $0.05$  以内である。屈折率差を本範囲内とすることで、透過光の反射によるロスを最小限に抑えることができ好ましい。

本発明において、透明支持体の形状は特に限定されるものではなく、平板状であっても格子形状やプリズム形状など光学的な機能を有する形状であってもよい。また、厚さは、通常、 $0.$



0.1 ~ 5 mm、好ましくは0.05 ~ 3 mm、さらに好ましくは0.05 ~ 1 mmである。0.01 mm未満であると、剛性が不足するとともにハンドリング性に劣り、一方、5 mmを超えると波長板としての大きさが大きくなり、光学系装置の小型化が難しくなる。

また、本発明の波長板の好ましい面内収差は、30 (mλ) 以内、さらに好ましくは20 (mλ) 以内、特に好ましくは10 (mλ) 以内、最も好ましくは5 (mλ) 以内であり、波長板の面内収差を上記範囲内とすることで、良好なS/Nや許容されるジッター範囲となるために好ましい。ここで、λは、透過光の波長である。

本発明の波長板中の異物数としては、可能な限り少ない方がよく、平均粒径10 μm以上のものが、通常、10 (個/mm<sup>2</sup>) 以下、好ましくは5 (個/mm<sup>2</sup>) 以下、さらに好ましくは1 (個/mm<sup>2</sup>) 以下である。10 μm以上の異物が波長板中に10 (個/mm<sup>2</sup>) を超えた数だけ存在すると、ノイズ信号が多くなりS/N比が小さくなり好ましくない。ここで、波長板中の異物とは、レーザー光の透過を低下させるものやその異物の存在によりレーザー光の進行方向を大きく変えるものが含まれる。前者の例としては塵や埃、樹脂の焼けや金属粉末、鉱物などの粉末などが挙げられ、後者の例としては他樹脂のコンタミや屈折率が異なる透明物質などが挙げられる。

なお、本発明の波長板は、ノイズの低減などの必要に応じて所望する波長以外の光の透過を遮断もしくは低下させるために、公知の着色剤などを用いた着色が施されたものであっても良い。

本発明の波長板は、高い耐熱性、低い吸湿性、各種材料との高い密着性、および安定な位相差値を有する環状オレフィン系樹脂フィルムを使用するため、安価で長期にわたり高性能の波

長板であり、本発明の波長板を使用すると安価で長期にわたり高性能の光学情報記録再生装置を製造することができる。

なお、本発明の波長板を使用した光学情報記録再生装置は、前述のように音声、画像の記録に関して、再生専用記録媒体、追記型記録媒体、および書き換え可能型記録媒体のいずれにも適用でき、CD-ROM、CD-R、書き換え可能DVDなどの記録装置およびそれらを用いたOA機器、CDなどの音響再生装置、DVDなどの画像再生装置およびそれらを用いたAV機器、上記のCD、DVDなどを用いたゲーム機などに用いることができる。

#### 実施例

以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例中の部および％は、特に断らない限り重量部および重量％である。また、実施例中の各種の測定は、次のとおりである。

##### 固有粘度 ( $[\eta]_{inh}$ )

溶媒にクロロホルムまたはシクロヘキサンを使用し、0.5 g/dlの重合体濃度で30℃の条件下、ウベローデ粘度計にて測定した。

##### ゲル含有量

25℃の温度で、水素添加（共）重合体50gを1％濃度になるようにクロロホルムに溶解し、この溶液をあらかじめ重量を測定してある孔径0.5μmのメンブランフィルター〔アドバンテック東洋（株）〕を用いてろ過し、ろ過後のフィルターを

乾燥後、その重量の増加量からゲル含有量を算出した。

#### 水素化率

水素添加単独重合体の場合には、500 MHz、 $^1\text{H-NMR}$ を測定し、エステル基のメチル水素とオレフィン系水素のそれぞれの吸収強度の比、またはパラフィン系水素とオレフィン系水素のそれぞれの吸収強度の比から水素化率を測定した。また、水素添加共重合体の場合には、重合後の共重合体の $^1\text{H-NMR}$ 吸収と水素化後の水素添加共重合体のそれを比較して算出した。

#### 10 ガラス転移温度

走査熱量計（DSC）により、チッ素雰囲気下において、10℃/分の昇温速度で測定した。

#### 膜の厚み

キーエンス（株）製、レーザーフォーカス変位計、LT-8010を用い、測定した。

#### 位相差値

王子計測機器（株）製、KOBRA-21ADHを用い、波長480、550、590、630、750 nmで測定し、当該波長以外の部分については上記波長での位相差値を用いてコーシー（Cauchy）の分散式を用いて算出した。

#### <合成例1>

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン（特定単量体）250部と、1-ヘキセン（分子量調節剤）27部と、トルエン（開環重合反応用溶媒）750部とを窒素置換した反応容器に仕込み、この溶液を60℃に加熱した。次いで、反応容器内の溶液に、

重合触媒としてトリエチルアルミニウム（1.5モル/1）のトルエン溶液0.62部と、*t*-ブタノールおよびメタノールで変性した六塩化タングステン（*t*-ブタノール：メタノール：タングステン＝0.35モル：0.3モル：1モル）のトルエン溶液（濃度0.05モル/1）3.7部とを添加し、この系を80℃で3時間加熱攪拌することにより開環重合反応させて開環重合体溶液を得た。この重合反応における重合転化率は97%であり、得られた開環重合体について、30℃のクロロホルム中で測定した固有粘度（ $\eta_{inh}$ ）は0.62 dl/gであった。

10      このようにして得られた開環重合体溶液4,000部をオートクレーブに仕込み、この開環重合体溶液に、 $RuHCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_3$  0.48部を添加し、水素ガス圧100 kg/cm<sup>2</sup>、反応温度165℃の条件下で、3時間加熱攪拌して水素添加反応を行った。

15      得られた反応溶液（水素添加重合体溶液）を冷却した後、水素ガスを放圧した。この反応溶液を大量のメタノール中に注いで凝固物を分離回収し、これを乾燥して、水素添加重合体（以下、「樹脂A」という。）を得た。

20      このようにして得られた樹脂Aについて<sup>1</sup>H-NMRを用いて水素添加率を測定したところ99.9%であった。また、当該樹脂についてDSC法によりガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を測定したところ165℃であった。また、当該樹脂について、GPC法（溶媒：テトラヒドロフラン）により、ポリスチレン換算の数平均分子量（M<sub>n</sub>）および重量平均分子量（M<sub>w</sub>）を測定したところ、M<sub>n</sub>は42,000、M<sub>w</sub>は180,000、分子量分布（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）は4.29であった。また、当該樹脂に

ついて、23℃における飽和吸水率を測定したところ、0.3%であった。また、SP値を測定したところ、19 (MPa<sup>1/2</sup>)であった。また、当該樹脂について、30℃のクロロホルム中で固有粘度 ( $\eta_{inh}$ ) を測定したところ、0.67 dl/g であった。また、ゲル含有量は0.4%であった。

#### <合成例 2>

特定単量体として8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン225部と、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン25部とを使用し1-ヘキセン(分子量調節剤)の添加量を43部としたこと以外は、合成例1と同様にして水素添加重合体を得た。得られた水素添加重合体(以下、「樹脂B」という。)の水素添加率は99.9%であった。

#### <合成例 3>

特定単量体として8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン215部と、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン35部とを使用し1-ヘキセン(分子量調節剤)の添加量を18部としたこと以外は、合成例1と同様にして水素添加重合体を得た。得られた水素添加重合体(以下、「樹脂C」という。)の水素添加率は99.9%であった。

#### <フィルム製造例 1>

樹脂Aをトルエンに濃度30%(室温での溶液粘度は30,000 mPa·S)になるように溶解し、井上金属工業製INVEXラボコーターを用い、アクリル酸系で親水化(易接着)の表面処理した厚さ100 μmのPETフィルム(東レ製、ルミラー

U 9 4) に、乾燥後のフィルム厚みが  $100\ \mu\text{m}$  になるように塗布し、これを  $50^\circ\text{C}$  で一次乾燥の後、 $90^\circ\text{C}$  で二次乾燥を行った。PETフィルムより剥がした樹脂フィルムAを得た。得られたフィルムの残留溶媒量は、 $0.5\%$  であった。

- 5      このフィルムを次の方法により光弾性係数 ( $C_P$ ) および応力光学係数 ( $C_R$ ) を求めた。具体的には、光弾性係数 ( $C_P$ ) は短冊状のフィルムサンプルに室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) で数種類の一定荷重を加え、発生する位相差とそのときサンプルが受けた応力とから計算した。応力光学係数 ( $C_R$ ) については、フィルム
- 10   状サンプルを用いて  $T_g$  以上に数種類の一定荷重をかけて数パーセント伸びた状態でゆっくりと冷やして室温まで戻した後
- に発生した位相差を測定してかけた応力とから計算した。結果は、それぞれ  $C_P = 4\ (\times 10^{-12}\ \text{Pa}^{-1})$ ,  $C_R = 1750\ (\times 10^{-12}\ \text{Pa}^{-1})$  であった。

- 15      樹脂フィルムAの特性値を表1に示した。

#### <フィルム製造例2>

- 樹脂Bを使用し、フィルム製造例1と同様にして樹脂フィルムBを得た。得られた樹脂フィルムBの残留溶媒量は、 $0.5\%$  であり、光弾性係数 ( $C_P$ ) および応力光学係数 ( $C_R$ ) はそれぞれ  $C_P = 6\ (\times 10^{-12}\ \text{Pa}^{-1})$ ,  $C_R = 2000\ (\times 10^{-12}\ \text{Pa}^{-1})$  であった。
- 20

樹脂フィルムBの特性値を表1に示した。

#### <フィルム製造例3>:

- 樹脂Cを使用し、フィルム製造例1と同様にして樹脂フィルムCを得た。この得られた樹脂フィルムCの残留溶媒量は、 $0.5\%$  であり、光弾性係数 ( $C_P$ ) および応力光学係数 ( $C_R$ ) は
- 25

それぞれ  $C_p = 9 \text{ } (\times 10^{-12} \text{ p a}^{-1})$ ,  $C_R = 2350 \text{ } (\times 10^{-12} \text{ p a}^{-1})$  であった。

樹脂フィルム C の特性値を表 1 に示した。

#### <実施例 1>

- 5     上記樹脂フィルム A をテンター内で、 $T_g + 10^\circ\text{C}$  である  $175^\circ\text{C}$  に加熱し、延伸速度  $400\%/\text{分}$  で 3.4 倍に一軸延伸した後、 $110^\circ\text{C}$  の雰囲気下で 1 分間この状態を保持しながら冷却し、室温へとさらに冷却して取り出したところ、厚み  $55\text{ }\mu\text{m}$  の位相差フィルム A-1 を得ることができた。この位相差フィルム A-1 の片面に、
- 10    厚さ  $10\text{ }\mu\text{m}$  のアクリル系接着剤を用いて厚さ  $250\text{ }\mu\text{m}$  のガラス板を積層し、波長板 A-1 を得た。この波長板 A-1 は、波長  $650\text{ nm}$  で  $810\text{ nm}$  の位相差であり、波長  $785\text{ nm}$  で  $805\text{ nm}$  の位相差を持つことを確認した。

- また、波長板 A-1 中の  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上の異物数は 10 個以下
- 15    であることを偏光顕微鏡により確認した。

#### <実施例 2>

- 実施例 1 の延伸方法において延伸倍率を 1.8 倍にした他は同様にして、厚み  $70\text{ }\mu\text{m}$  の位相差フィルム A-2 を得ることができた。この位相差フィルム A-2 を 2 枚、その光軸（進相
- 20    軸）が平行になるようにして、間にガラス板を挟み込む構成で実施例 1 と同様にして接着積層し、波長板 A-2 を得た。この波長板 A-2 は、波長  $650\text{ nm}$  で  $812\text{ nm}$  の位相差であり、波長  $785\text{ nm}$  で  $806\text{ nm}$  の位相差を持つことを確認した。

- また、波長板 A-2 中の  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上の異物数は 10 個以下である
- 25    ことを偏光顕微鏡により確認した。

#### <実施例 3>

樹脂フィルム B を用いて、延伸条件を延伸倍率 2.0 倍、加熱温度 145℃とした以外は、実施例 1 と同様にして厚み 65  $\mu\text{m}$  の位相差フィルム B を得た。また、この位相差フィルム B を 1 枚用い、実施例 1 と同様にして波長板 B を得た。この波長板 B は、波長 650 nm で 810 nm の位相差であり、波長 785 nm で 802 nm の位相差を持つことを確認した。

また、波長板 B 中の 10  $\mu\text{m}$  以上の異物数は 10 個以下であることを偏光顕微鏡により確認した。

#### <実施例 4>

樹脂フィルム C を用いて、延伸条件を延伸倍率 1.8 倍、加熱温度 130℃とした以外は実施例 1 と同様にして厚み 70  $\mu\text{m}$  の位相差フィルム C を得た。また、この位相差フィルム C を 1 枚用い、実施例 1 と同様にして波長板 C を得た。この波長板 C は、波長 650 nm で 810 nm の位相差であり、波長 785 nm で 800 nm の位相差を持つことを確認した。

また、波長板 C 中の 10  $\mu\text{m}$  以上の異物数は 10 個以下であることを偏光顕微鏡により確認した。

#### <実施例 5>

本発明の波長板を使用する光学情報記録再生装置として、図 1 に示すような、波長板を用いた光ピックアップ装置 10 を使用し、当該光ピックアップ装置 10 では、レーザー光源であるレーザーダイオード (LD) 20 を二種並列に設置し、それぞれ波長 650 nm および 785 nm のレーザー光を発信させるものであり、光学記録媒体 23 に至る往路の途中位置に偏光ビームスプリッター (PBS) 21 および当該波長板 (QWP) 22 および対物レンズ 23 が配置されている。光学記録媒体 2



4 から反射された戻り光の復路は、対物レンズ 2 3、当該波長板 2 2 を通過し、P B S 2 1 により 9 0 度進行方向を変えられ、光検出器 2 5 に至るものを使用して、上記波長板 A - 1、A - 2、B および C をそれぞれ独立に使用して長期（8 0 ℃、9 0 %  
5 R H 雰囲気下）にわたる情報の読み書き評価を行った。結果は、良好な初期特性に加えて、3 0 0 0 時間後でも初期特性に対して変化率はいずれも 1 % 以内であり、良好な安定性を示すことが分かった。特に、波長板 A - 1 については変化率は 0 . 5 % 以内であり、特性が非常に安定していることが分かった。

10 <比較例 1>

出光石油化学（株）製のポリカーボネート A 2 7 0 0 を原料とし、溶媒を塩化メチレンとした以外は、フィルム製造例 1 と同様にして、ポリカーボネートフィルムを得た。得られたポリカーボネートフィルムの特性値を表 1 に示した。

15 さらに、このフィルムをテンター内で、 $T_g + 5^\circ\text{C}$  である 1 6 0 ℃ に加熱し、延伸速度 4 0 0 % / 分で 1 . 4 倍に延伸した後、1 1 0 ℃ の雰囲気下で 1 分間この状態を保持しながら冷却し、室温へとさらに冷却して取り出したところ、厚み 8 0  $\mu\text{m}$  のポリカーボネート製位相差フィルム D を得ることができた。

20 この位相差フィルム D を 1 枚用い、実施例 1 と同様にして波長板 D を得た。この波長板 D は、波長 6 5 0 nm で 8 1 0 nm の位相差であり、波長 7 8 5 nm で 7 7 0 nm の位相差を持つことを確認した。

<比較例 2>

25 比較例 1 で得られた波長板 D を実施例 5 と同様にして使用し、初期特性ならびに長期使用テストを行ったところ、初期特性は波長板

A-1～Cと比べてやや劣る程度であったが、3000時間使用後の初期特性に対する変化率が5%となり、特性の安定性に問題を有していることが分かった。

表 1

	T <sub>g</sub> (°C)	C <sub>D</sub> , C <sub>R</sub> ( $\times 10^{-12}$ pa <sup>-1</sup> )	厚み ( $\mu$ m)	残溶 媒量 (%)	全光線 透過率 (%)	590nmに おける位 相差(nm)
樹脂フィルムA	165	4, 1,750	100	0.5	93	6.8
樹脂フィルムB	140	6, 2,000	100	0.5	93	6.8
樹脂フィルムC	125	9, 2,350	100	0.5	93	6.8
ポリカーボネートフィルム	155	150, 4,700	100	0.4	90	25.5

5

#### 産業上の利用可能性

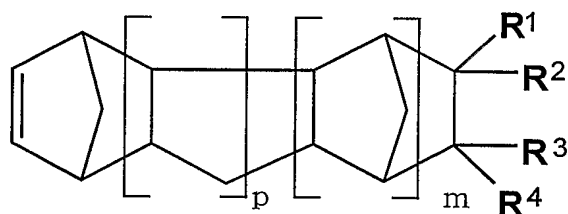
本発明の波長板は、高い耐熱性、低い吸湿性、各種材料との高い密着性、および安定な位相差値を有する環状オレフィン系樹脂フィルムを使用するため、安価で長期にわたり高性能の波  
 10 長板であり、本発明の波長板を使用すると安価で長期にわたり高性能の光学情報記録再生装置を製造することができ、本発明の波長板を使用した光学情報記録再生装置は、前述のように音声、画像の記録に関して、再生専用記録媒体、追記型記録媒体、および書き換え可能型記録媒体のいずれにも適用でき、CD  
 15 -ROM、CD-R、書き換え可能DVDなどの記録装置およびそれらを用いたOA機器、CDなどの音響再生装置、DVDなどの画像再生装置およびそれらを用いたAV機器、上記のCD、DVDなどを用いたゲーム機などに用いることができる。

## 請求の範囲

1. 延伸配向させた環状オレフィン系樹脂を含むフィルムを使用した波長板であって、波長の異なる2つのレーザー光に対して、下記式(a)の値が、第1のレーザー光については(0.2 ~ 0.3) + Xであり、第2のレーザー光については(0.8 ~ 1.2) + Yである(ここで、Xは0または0.5の整数倍の数であり、Yは0または1以上の整数である)ことを特徴するレーザー光学系用波長板。
- 10 
$$R_e(\lambda) / \lambda \quad \dots\dots\dots \text{式(a)}$$
- [式(a)中、 $\lambda$ はレーザー光の波長(nm)、 $R_e(\lambda)$ は波長板を透過したレーザー光のレターデーション値(nm)である。]
2. 式(a)において、 $X = 1$ かつ $Y = 0$ である請求の範囲第1項に記載のレーザー光学系用波長板。
- 15 3. 延伸配向させた環状オレフィン系樹脂を含むフィルムを複数枚、各々の光軸が平行になるように積層して使用する請求の範囲第1項または第2項に記載のレーザー光学系用波長板。
4. 延伸配向させた環状オレフィン系樹脂を含むフィルムが透明支持体に接着固定されている請求の範囲第1項~第3項い
- 20 ずれか1項に記載のレーザー光学系用波長板。
5. 環状オレフィン系樹脂が、①下記一般式(1)で表される特定単量体の開環重合体、②下記一般式(1)で表される特定単量体と共重合性単量体との開環共重合体、③上記①または②の開環(共)重合体の水素添加(共)重合体、④上記①または②の開環(共)重合体をフリーデルクラフト反応により環化したのち、水素添加した(共)重合体、⑤下記一般式(1)で

表される特定単量体と不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体、ならびに⑥下記一般式（１）で表される特定単量体、ビニル系環状炭化水素系単量体およびシクロペンタジエン系単量体から選ばれる１種以上の単量体の付加型（共）重合体および  
 5 その水素添加（共）重合体、の群から選ばれた少なくとも１種である請求の範囲第１項～第４項いずれかに記載のレーザー光学系用波長板。

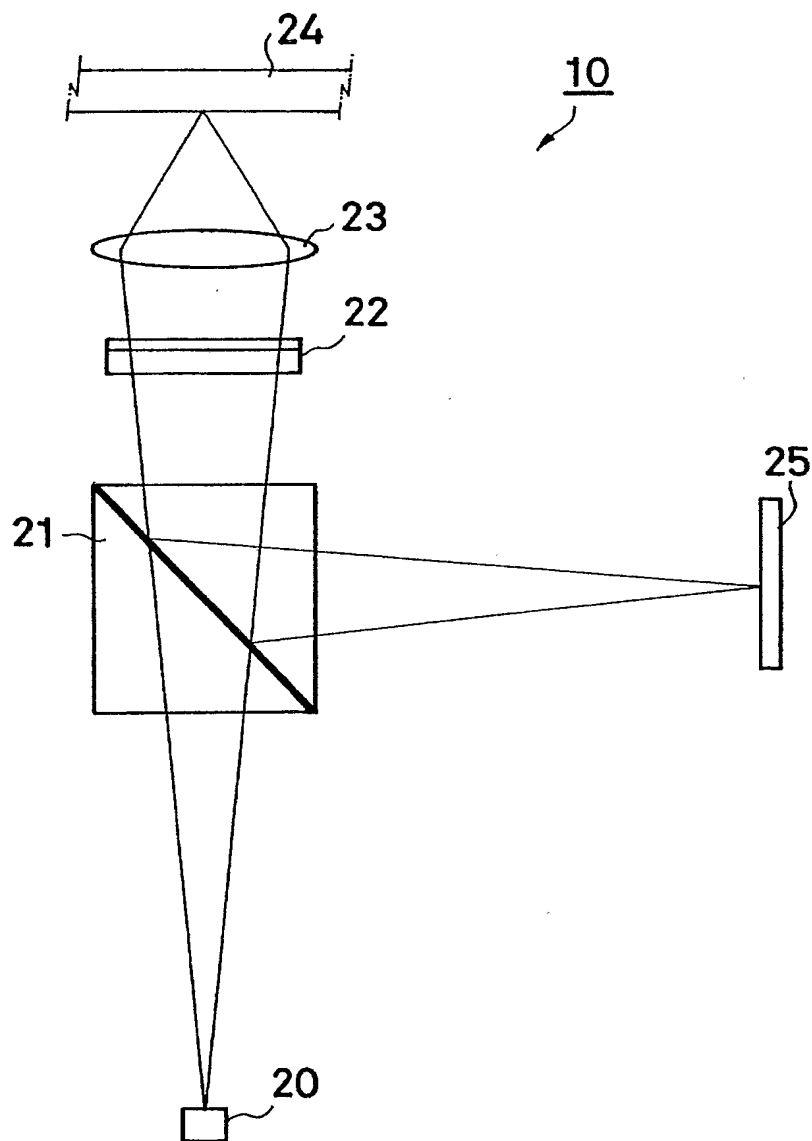
一般式（１）



〔式中、 $R^1 \sim R^4$  は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基、またはその他の 1 価の有機基であり、それぞれ同一または異なってもよい。 $R^1$  と  $R^2$  または  $R^3$  と  $R^4$  は、一体化して 2 価の炭化水素基を形成しても良く、 $R^1$  または  $R^2$  と  $R^3$  または  $R^4$  とは互いに結合して、単環または多環構造を形成してもよい。 $m$  は 0 または正の整数であり、  
 10  $p$  は 0 または正の整数である。〕

1/1

第1図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15463

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G02B5/30, C08F8/04, C08J5/18, C08L45:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G02B5/30, C08F8/04, C08J5/18, C08L45:00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-184695 A (Toshiba Corp., Sankyo Seiki Mfg. Co., Ltd.), 06 July, 2001 (06.07.01), Full text (Family: none)	1-5
Y	JP 10-214431 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 August, 1998 (11.08.98), Full text (Family: none)	1-5
Y	WO 02/088783 A1 (JSR CORP.), 07 November, 2002 (07.11.02), Full text & JP 2003-14901 A	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 March, 2004 (05.03.04)

Date of mailing of the international search report  
23 March, 2004 (23.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G02B5/30, C08F8/04, C08J5/18, C08L45:00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G02B5/30, C08F8/04, C08J5/18, C08L45:00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-184695 A (株式会社東芝, 株式会社三協精機製作所) 2001. 07. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 10-214431 A (松下電器産業株式会社) 1998. 08. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	WO 02/088783 A1 (JSR CORPORATION) 2002. 11. 07, 全文 & JP 2003-14901 A	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 03. 2004

国際調査報告の発送日

23. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山村 浩

2V

9219

電話番号 03-3581-1101 内線 3271